

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158560

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-323208

(22) 出願日 平成8年(1996)12月3日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 有田 均

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カラーインクジェット記録用インクセット及び記録方法

(57) 【要約】

【課題】 ブラックインク、カラーインクの4色共、記録紙上で混色時のインクの流れ込み、にじみの無い、シャープで鮮明なカラー画像を得る。

【解決手段】 黒インクを含めた複数の水性カラーインクの中から選ばれる2種類以上のインクを用いて被記録材にカラー画像を形成する方法に用いるカラーインクジェット記録用インクセットに於いて、各カラーインク中に含まれる染料の無機性／有機性値 (I/O値) が少なくともある範囲に示す値になることを特徴とするカラーインクジェット記録用インクセット。また、染料のI/O値とインク水のI/O値或いは被記録材のI/O値との関係のある範囲に示す値になることを特徴とするカラーインクジェット記録用インクセット及び記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒インクを含めた複数の水性カラーインクの中から選ばれる2種類以上のインクを用いて被記録材にカラー画像を形成する方法に用いるカラーインクジェット記録用インクセットに於いて、

各カラーインク中に含まれる染料の無機性／有機性値（I／O値）が少なくとも1．0から3．0の範囲に示す値になることを特徴とするカラーインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 染料のI／O値の差が少なくとも0．6以内にであることを特徴とする請求項1記載のカラーインクジェット記録用インクセット。

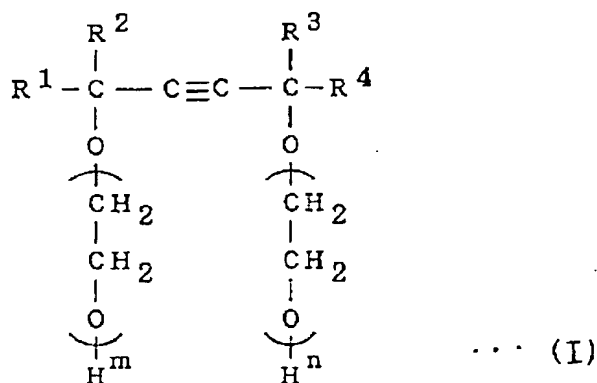
【請求項3】 インク中から染料を除いたインク水のI／O値と染料のI／O値との差が少なくとも0．8以上であることを特徴とする請求項1記載のカラーインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 染料のI／O値と被記録材のI／O値の差が少なくとも0．3以内にであることを特徴とするカラーインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 被記録材が紙（セルロース）であるとき、染料のI／O値が少なくとも2．3から3．1の範囲内にであることを特徴とする請求項4記載のカラーインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】 インクジェット記録用インク組成物であって、少なくとも水、染料、親水性高沸点低揮発性溶媒、多価アルコール低級アルキルエーテル、及び下記の式（I）で表わされるアセチレングリコールを含んでなり、多価アルコール低級アルキルエーテルを7～12重量%、下記の式（I）で示されるアセチレングリコールを0．5～1．2重量%含んでなることを特徴とする請求項1記載のカラーインクジェット記録用インクセット。

【化1】



（ここで、R¹、R²、R³、及びR⁴はそれぞれ独立して炭素数1から6のアルキル基を表わし、n+mは0～30を表わす。）

【請求項7】 多価アルコール低級アルキルエーテルを7～10重量%、前記式（I）で示されるアセチレング

リコールを0．5～2重量%含んでいることを特徴とする請求項6記載のカラーインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】 親水性高沸点低揮発性溶剤の添加量が多価アルコール低級アルキルエーテル基準で50重量%以上であることを特徴とする請求項6記載のカラーインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 上記請求項1乃至8記載のカラーインクジェット記録用インクセットを用いて記録媒体に記録することを特徴とする記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカラーインクジェットプリンターの記録用インクセット及び記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にカラープリンターはイエロー、マゼンタ、シアンの各色を重ねあわせて印字することから、インクジェット記録の場合、液体であるインク同士が互いに混色したり、流れ出したりするという大きな課題を抱えている。

【0003】 そこで従来、上記課題を解決するために、例えば、特開昭60-197778号公報のように、カラー画像を形成する各色の記録液の表面張力が20℃において30～60dyne/cmの範囲内であり、各色の記録液の表面張力が揃ったものを用いることで、被記録材に対する各色の記録液の定着所用時間、にじみ度合いを等しくし、カラー画像の劣化を抑える方法が提案されている。しかし、前記記録インクを用いる方法では記録物のにじみの度合いは減少せず、画像劣化を改善する手段にはなり得ない。また、前記記録インクではブラック色の記録物をモノクロプリンターによるものと比べた場合、印字品質が劣るという課題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明の目的は、ブラックインクとカラーインク間のインクの流れ込みによる混色にじみを防止し、シャープで鮮明なカラー画像を提供できるインクジェット記録用インクセットを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明では、黒インクを含めた複数の水性カラーインクの中から選ばれる2種類以上のインクを用いてインクジェット記録方法により被記録材にカラー画像を形成する方法に於いて、各カラーインク中に含まれる染料が示す無機性／有機性値（I／O値）の値が1．0から3．0の範囲になるようにした2種類以上のカラーインクを組み合わせ使用し、被記録材に混色部を形成することを特徴にしている。

【0006】 本発明に於いては、カラー画像を形成する

ために組み合わせて用いられる各カラーインク（ここでは黒インクも含める）中の染料を、各々の有機性（疎水性）と無機性（親水性）のバランスの特性に注目して選定することを基本にしている。そして、各染料のバランス特性が互いに近似する様にインクの調整を行うこと、及び被記録材のバランス特性に各染料のバランス特性を合わせることで、被記録材に於ける異色の染料の分離が生じず前記目的が達成される。

【0007】

*

有機化合物の全性状の表わし方

$$[\text{全性状}] = [\text{基本炭化水素/全分子}] + [\text{置換基/全分子}] + [\text{変態部/全分子}]$$

有機性

無機性

無機性

【0010】炭化水素は完全な有機性を示すものとして炭素原子一つの有機性値を20とする。これと各種無機性基の無機性値から各々の染料について無機性／有機性値（I／O値）を計算することができる。無機性と有機性の比率の等しい染料は同様な性質を示すと考えられる。

【0011】本発明者等が鋭意研究の結果得た知見によると、同一被記録材上にて、組み合わせて使用される各カラーインク中の染料同士の無機性／有機性値（I／O値）を求めて、それ等の間に次の6項目のどれか一つの関係がある場合に、実用面ではほぼブリードが発生しなくなることを見出した。

【0012】（1）染料のI／O値が少なくとも1.0から3.0の範囲内にある。

（2）染料のI／O値の差が少なくとも0.6以内にある。

（3）インク中から染料を除いたインク水のI／O値と染料のI／O値との差が少なくとも0.8以上ある。

（4）染料のI／O値と被記録材のI／O値の差が少なくとも0.3以内にある。

（5）被記録材が紙（セルロース）であるとき染料のI／O値が少なくとも2.3から3.1の範囲内にある。

【0013】すなわち染料と紙とのI／O値が近い場合、両者間に強く親和力（吸着力）が働きカラーブリー※

*【発明の実施の形態】本発明では、使用する染料の有機性（疎水性）と無機性（親水性）のバランス特性として、以下に規定する計算から得られる値を一つの目安とする。

【0008】染料の無機性／有機性値の求め方

有機化合物の全性状は次式の様に無機性と有機性の組み合わせで表わされる。

【0009】

【数1】

※ドが防止される。逆に、染料のI／O値がインク水のI／O値に近い場合に染料はインク水側に強く親和力（吸着力）が働きブリード発生の原因となる。

【0014】更に、この無機性／有機性値（I／O値）を規定することによりブリード以外に耐水性も向上することが判明した。

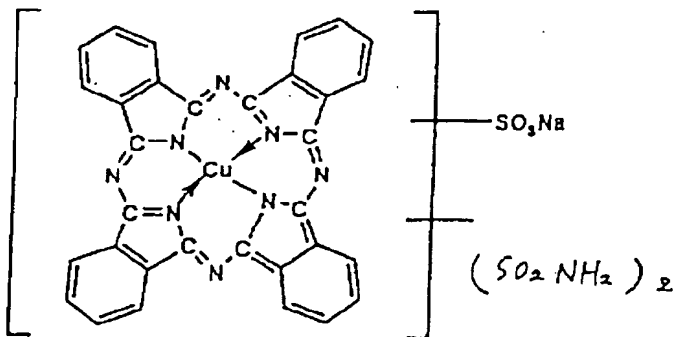
20 【0015】また、このI／O値はペーパークロマトグラフィ法で規定される移動率R_f値とも非常に密接な相関関係があることが判明した。従って、染料のI／O値を計算で求めることができない場合に、染料のクロマト法から求めたR_f値に基づいて染料を調整することができる。

【0016】本発明で使用するカラーインクを組成・調製するときには、例えばシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックに呈色する各種の水溶性染料が用いられる。中でも、以下に列記する染料は、本発明に於いて、特に好適なものである。尚、以下に例示される染料に付記した（）内の数値は何れも、前記の方法で求めたI／O値を示すものである。I／O値算出にあたっては、「有機概念図—基礎と応用—」甲田善生著13ページ表1.1無機性基表に基づいて算出した。

【0017】シアン染料

【0018】

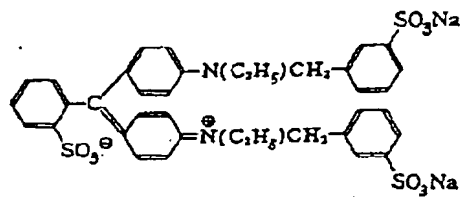
【化2】



【0019】（2.40）

【0020】

【化3】

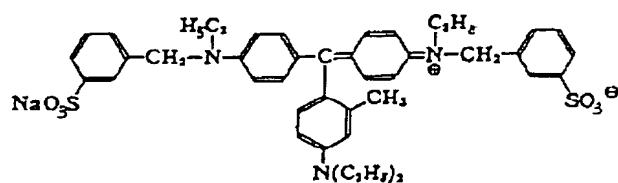


【0021】 (1. 30)

* 【化4】

【0022】

*

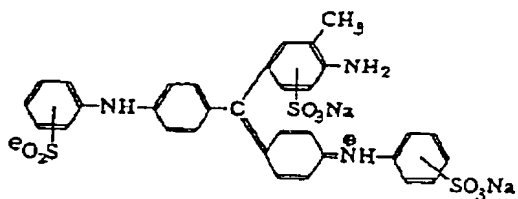


【0023】 (0. 93)

※ 【化5】

【0024】

※



【0025】 (1. 62)

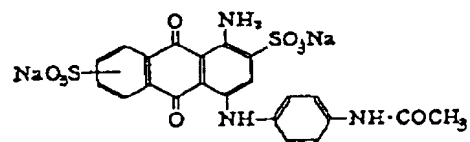
★ 【0027】 (2. 33)

【0026】

【0028】

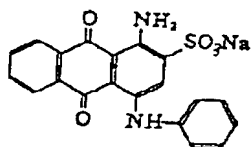
【化6】

【化7】



30

★



【0029】 (1. 60)

【0031】 (1. 57)

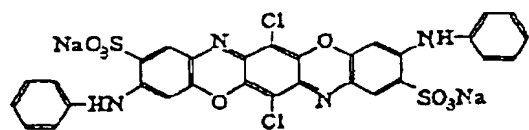
【0030】

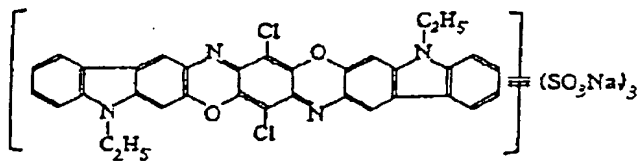
40

【0032】

【化8】

【化9】





【0033】 (0.94)

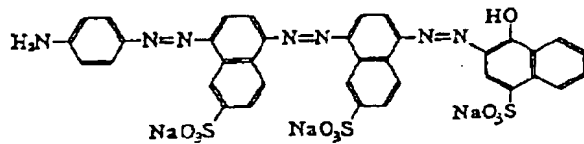
* 【0035】 (1.67)

【0034】

【0036】

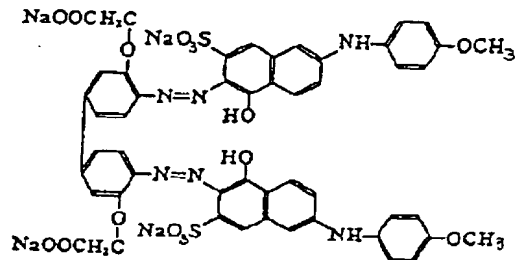
【化10】

【化11】



10

*

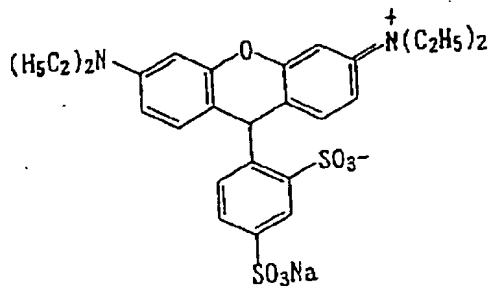


【0037】 (1.50)

※ 【0038】

マゼンタ染料

※ 【化12】

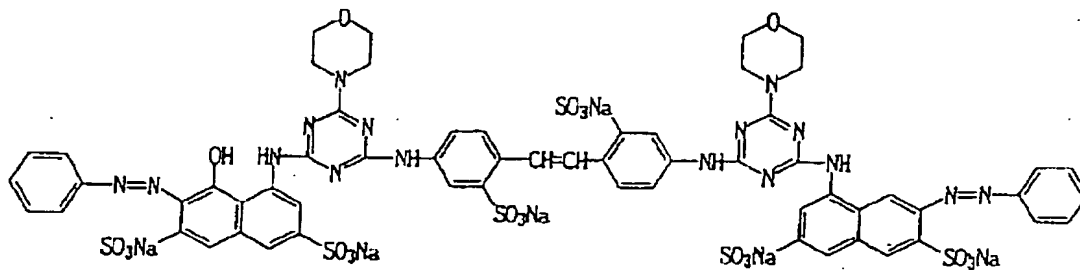


【0039】 (1.32)

★ 【化13】

【0040】

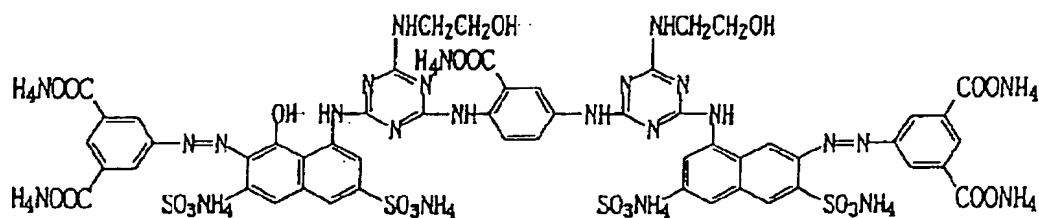
★



【0041】 (2.31)

【化14】

【0042】

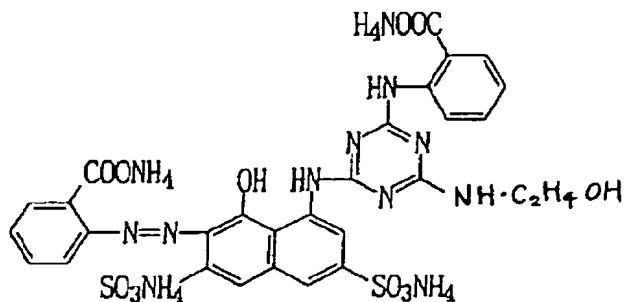


【0043】 (2. 97)

* 【化15】

【0044】

* 10



56

【0045】 (3. 08)

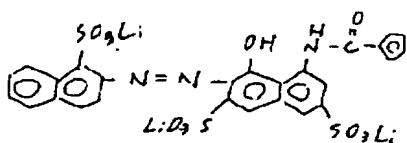
20※ 【0047】 (2. 10)

【0046】

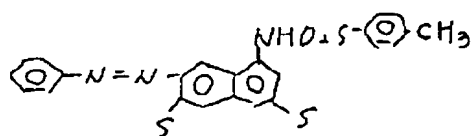
【0048】

【化16】

【化17】



※

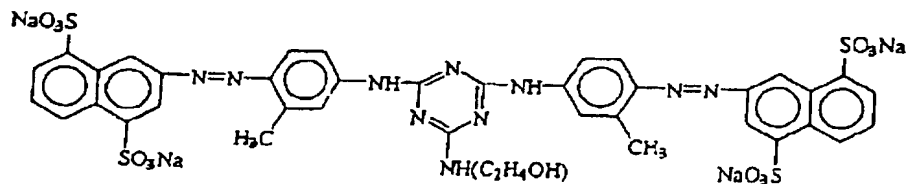


【0049】 (1. 87)

★ 【0050】

イエロー染料

★ 【化18】

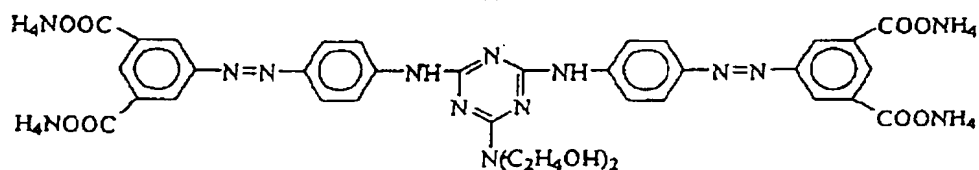


【0051】 (2. 42)

☆ 【化19】

【0052】

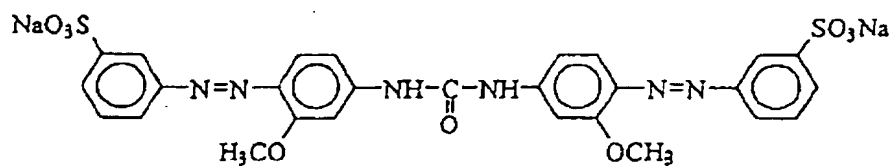
☆



【0053】 (1. 94)

50 【0054】

【化20】

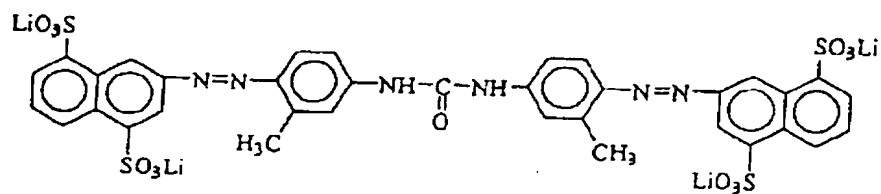


【0055】 (1. 60)

* 【化21】

【0056】

*



【0057】 (2. 02)

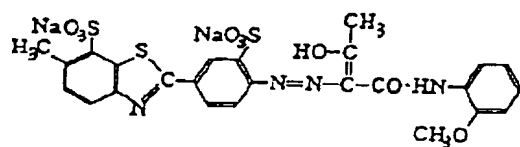
【0063】 (1. 89)

【0058】

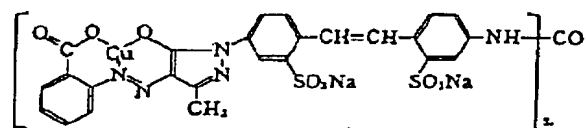
【0064】

【化22】

【化25】



20



【0059】 (1. 79)

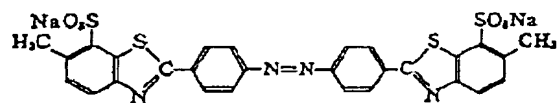
【0065】 (2. 76)

【0060】

ブラック染料

【化23】

【0066】



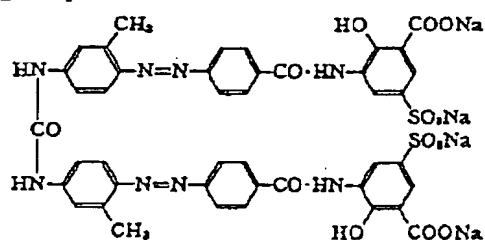
30

【化26】

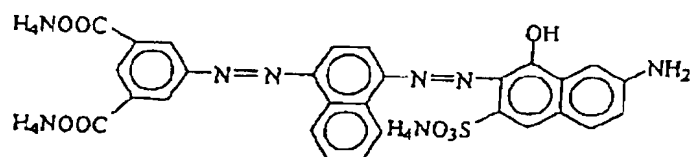
【0061】 (1. 34)

【0062】

【化24】



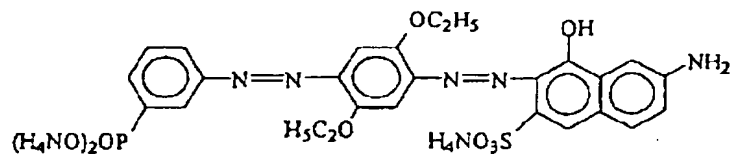
40



【0067】 (1. 63)

【化27】

【0068】

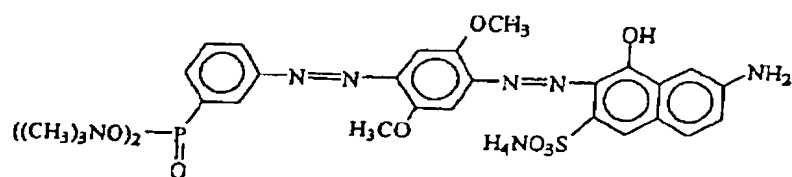


【0069】 (1. 63)

* 【化28】

【0070】

*

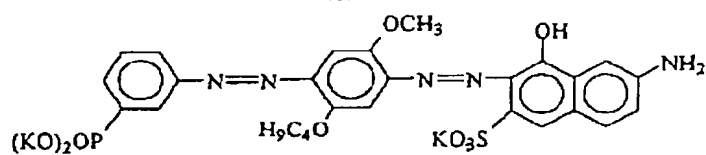


【0071】 (1. 42)

※ 【化29】

【0072】

※

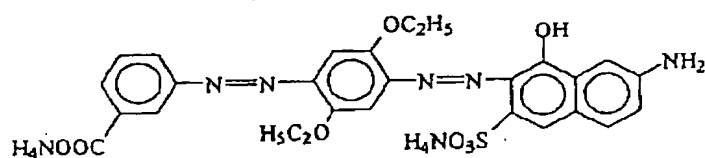


【0073】 (1. 57)

★ 【化30】

【0074】

★

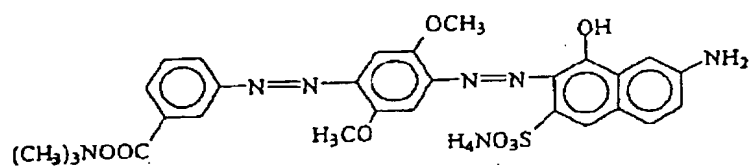


【0075】 (1. 41)

30 ☆ 【化31】

【0076】

☆

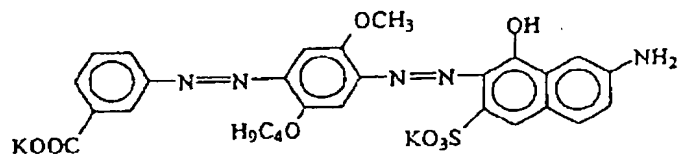


【0077】 (2. 32)

◆ 【化32】

【0078】

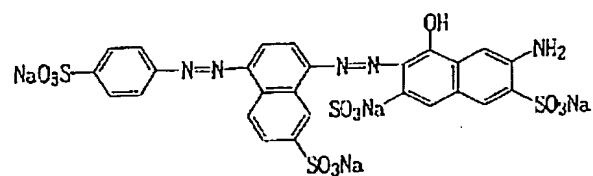
◆



【0079】 (2. 07)

【0080】

【化33】



【0081】(2.63)

本発明のカラーインクジェット記録用インクセットに用いるシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのインクは、上記に述べた染料等の着色剤と水或いは各種有機溶媒と目的に合った各種添加剤とからなる。

【0082】インク組成成分中のこれら着色剤の含有量としては、記録物の印字濃度、目詰まり、吐出特性等を考慮し、固形分で1から10wt%の範囲で使用するのが望ましい。

【0083】また、本発明のインクジェット記録用インクに用いられる溶媒はイオン交換水の他に、水溶性有機溶剤であり、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1から4のアルキルアルコールエーテル類；ジメチルホルミアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の他価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0084】以上の水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール類はインクジェット記録インク中の水が蒸発し、記録剤が析出することによるノズル目詰まりによる吐出不良を防ぐための乾燥防止剤としての効果が大きいことから好ましいものである。

【0085】これらの水溶性有機溶剤は単独でも使用で

きるが、2種或いはそれ以上の溶剤を混合して使用することもできる。

【0086】また、本発明のカラーインクジェット記録用インクセットに用いるシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各インクには、印字品質と浸透性の両方を満足させるためにジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の浸透剤、或いはオルフィンSTG、オルフィンE1010等の界面活性剤を浸透剤として添加することが必要である。これによりインクの紙への浸透性が高まりブリード防止に効果的となる。

【0087】この他に本発明のカラーインクジェット記録用インクセットに用いる記録インクには、従来公知の分散剤、界面活性剤、粘度調剤、表面張力調剤、比抵抗調剤、pH調剤、酸化防止剤、防カビ剤、キレート剤等を必要に応じて添加することができる。

【0088】これら各種添加剤のインク組成成分における含有量は目的に応じ異なるが、過剰量は泡立ち、析出、保存性劣化等の原因となることから0.001～5wt%の範囲で使用するのが望ましい。

【0089】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例及び比較例を用い本発明のカラーインクジェット記録用インクセットについて説明する。

【0090】（実施例1～9）表1に示す各色の基本となるインク組成に、表2に示す各色の染料を組み合わせ、各色の組成物を個別に攪拌した後、フィルターを用いて濾過し、本発明の実施例1～8のシアニンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクを調製した。実施例9については、表3に示すI/O値が1.5の基本となるインク組成に表2に示した各色の染料を組み合わせるインクとして調整した。評価は以下の2項目を行い、評価結果は表2に示す。

【0091】

【表1】

カラーインクの組成表 (wt%)

構成材料	シアインク	マゼンタインク	イエローインク	ブラックインク
ブラック染料 (A)	—	—	—	4.03
ブラック染料 (B)	—	—	—	1.98
イエロー染料 (A)	—	—	1.47	2.10
イエロー染料 (B)	—	—	0.93	—
マゼンタ染料 (A)	—	1.25	—	—
マゼンタ染料 (B)	—	1.00	—	—
シアン染料 (A)	2.00	—	—	—
シアン染料 (B)	1.50	—	—	—
DEG-m-BE	—	—	—	10.0
TEG-m-BE	10.0	10.0	10.0	—
ホフマンSTG	0.80	—	0.80	0.80
ホフマンE1010	—	0.80	—	—
グリセリン	11.0	10.0	10.0	9.00
2-ヒドロキシ	—	—	—	3.20
ジエチレングリコール(DEG)	9.40	9.10	12.0	—
トリエタノールアミン(TEA)	0.60	0.60	0.10	0.60
水酸化カリウム(KOH)	—	0.10	—	0.10
尿素(Urea)	—	3.50	—	—
ベンゾトリアzol-ル(BTA)	0.01	0.01	0.01	0.01
プロセル (Proxel)XL-2	0.30	0.30	0.30	0.30
EDTA	0.02	—	—	—
H ₂ O	64.37	63.34	64.39	67.88
合計	100.0	100.0	100.0	100.0

【0092】

* * 【表2】

Color	実1	実2	実3	実4	実5	実6	実7	実8	実9
Bk(A)	化26	化28	化30	化32	化26	化28	化31	化31	化31
Bk(B)	化27	化29	化31	化33	化29	化29	化32	化33	化33
Ye(A)	化18	化20	化22	化24	化18	化20	化18	化18	化18
Ye(B)	化19	化21	化23	化25	化21	化23	化21	化25	化25
Mg(A)	化12	化14	化16	化12	化14	化12	化13	化14	化14
Mg(B)	化13	化15	化17	化13	化15	化17	化16	化15	化15
Cy(A)	化2	化4	化6	化8	化10	化3	化2	化2	化2
Cy(B)	化3	化5	化7	化9	化11	化5	化6	化6	化6
テスト1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
テスト2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用用紙	1~20	1~20	1~20	1~20	1~20	1~20	4, 5,	11, 15,	1~20

【0093】

【表3】

I/O 値が1.5のインクの組成表 (wt%)

構成材料	配合比
TEG-m-BE	10.0
メチルSTG	0.80
グリセリン	10.0
DEG	10.0
TEA	0.60
KOH	0.10
BTA	0.01
Proxel XL-2	0.30
H ₂ O	68.19
合計	100.00

【0094】 [テスト1] 7色のキャラクタ及び10*
被記録材のI/O値

番号	被記録材 (名称)	分類	メーカー	I/O 値
1	Drescher	中質紙	Unternehmensbild- Entwurf Geschäftsdrucke	1.9
2	Conqueror	上質紙	Argo Wiggins	2.5
3	ワタリ	中質紙	本州製紙	1.9
4	XEROX4024	上質紙	XEROX	2.4
5	XEROX D	上質紙	XEROX	2.3
6	X-offit	上質紙	Chlorfrei gebleicht	2.0
7	XEROX(再生紙)	再生紙	XEROX	2.6
8	YUPO	合成紙	王子油化	1.9
9	STEP 3	専用紙	旭硝子	1.9
10	はやぶさ	ホント紙	十條製紙	1.4
11	金鐘	クラフト紙	山陽国策パルプ	2.8
12	シムラ-コート	キャストコート紙	大昭和製紙	2.7
13	三菱アート	アート紙	三菱製紙	1.5
14	KSコート紙	コート紙	神崎製紙	2.0
15	ビュート	コート紙	東京製紙	2.9
16	アレスコート	コート紙	三菱製紙	4.0
17	コパ	特殊紙	本州製紙(麻原料紙)	3.5
18	硫酸紙	硫酸紙	王子製紙	0.5
19	OHP	OHP	XEROX	0.1
20	三菱リフ	インディペンデント	三菱製紙	0.8

* 0% duty 印刷

調整された上記シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック各色のインク組成物を用いて、ピエゾ振動子を備えた試作機である360dpi、48ノズルのオンデマンド型インクジェット記録装置を用いて、所定の画信号に応じて、表4に列記したI/O値の各々異なる被記録材に射出させて、何れにも7色（シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラック）の印刷（キャラクタ、ベタ）を行った。得られたカラー印刷はキャラクタの印字品質も良好でベタ部分の色ムラはなく高品質を実現できた。

【0095】

【表4】

【0096】表4中に示した被記録材のI/O値は、各紙の各構成材料のI/O値にその配合量をかけ、各々の合計をその紙のI/O値とした。表4中7番のXEROX（再生紙）の場合を例にとりその計算方法を以下に説

明する。表5は、XEROX（再生紙）紙の構成材料と各材料のI/O値及び配合料を示す。

【0097】

【表5】

XEROX(再生紙)の構成材料と各材料のI/O値

	構成材料	I/O 値	配合量(wt%)
①	再生パルプ	3.01	50.0
②	球状セロース(セルファノGC700m, 生化学工業)	2.83	20.0
③	好む澱粉	2.00	10.0
④	填料(軽カル)	2.50	10.0
⑤	アルキルゲンダイマー(内添剤)	1.00	10.0

【0098】①再生パルプのI/O値×①の配合量+②球状セロースのI/O値×②の配合量+③のカチオン澱粉のI/O値×③の配合量+④填料(軽カル)のI/O値×④の配合量+⑤アルキルゲンダイマーのI/O値×⑤の配合量=3.01×0.5+2.83×0.2+2.00×0.1+2.50×0.1+1.00×0.1=2.62

【テスト2】ブラックインクとイエローインクの混色によるにじみ(接触による画像)

本発明のカラーインクジェット記録用インクセットにより、表4に示したXEROX紙に100% dutyでイエローインクを印字し、その上にブラックインクで文字を印字したサンプルのブラックインクとイエローインクの混色による接触による画像のにじみを目視にて観察し、以下の様に評価した。

×：にじみが著しく画像を劣化させている。

△：にじみが目立つ。

○：ややにじみが見られるが画像全体に影響はない。

◎：にじみは目立たない。

【0099】実施例1から5迄は染料のI/O値が少なくとも1.0から3.0の範囲にあり、これにより染料のカラーブリードが抑えられている。

【0100】実施例6は染料のI/O値が1.3から1.9の範囲にあり、この範囲内で揃っていることにより染料のカラーブリードが抑えられている。

【0101】実施例7は、被記録材のI/O値が2.0から2.40のとき染料のI/O値が1.90から2.70の範囲にあることによりカラーブリードが抑えられることを示している。染料のI/O値は2.02から2.42の範囲にありこの範囲にある。

【0102】実施例8は、被記録材が紙(セルロース)の場合、紙のI/O値は2.83なので、染料のI/O値が少なくとも2.3から3.1の範囲にあることによりカラーブリードが抑えられることを示している。染料のI/O値は2.32から3.08の範囲にある。

【0103】実施例9は、下記に示す組成のインク水の

I/O値が1.50であり、このインク水を用いたとき、染料のI/O値とインク水のI/O値との差が0.8以上あることによりカラーブリードが抑えられることを示している。染料のI/O値は2.32から3.08の範囲にある。

【0104】実施例1～9の全てのインク組成物中には、浸透剤或いは界面活性剤が配合されている。

【0105】(比較例1, 2)次の比較例においても実施例と同様に画像を形成してカラーブリードの発生状況を目視にて観察した。その結果いずれの場合も混色部に於いて色ムラ(カラーブリード)の発生が認められた。

【0106】(比較例1)表1に示す基本インク組成にI/O値が1.0以下の染料を用いたもので、カラーブリードが発生した。

【0107】(比較例2)表1に示す基本インク組成にI/O値が3.0以上の染料を用いたもので、カラーブリードが発生した。

【0108】上記比較例1, 2の記録用インクを上記テスト1, 2と同様の評価を行った結果を表6に示す。

【0109】

【表6】

	比較例1	比較例2
テスト1	×	×
テスト2	×	△
使用用紙	1～20	1～20

【0110】

【発明の効果】本発明のカラーインクジェット記録用インクセットによれば、カラーインクと被記録材の無機性/有機性値(I/O値)を規定することにより、ブラックインク、カラーインクの4色共、記録紙上で混色時のインクの流れ込み、にじみの無い、シャープで鮮明なカラー画像が得られる。